

⑬ Int. Cl.

C 07 F 7/18

識別記号

庁内整理番号

L-8018-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 光分解性有機ケイ素化合物

⑯ 特 願 昭62-185061

⑰ 出 願 昭62(1987)7月23日

⑱ 発 明 者 山 室 哲 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光分解性有機ケイ素化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 置換基を有してもよい α -ニトロベンジル基がケイ素原子に直接結合している光分解性有機ケイ素化合物において、該ケイ素原子に対して、さらに少なくとも1個のフッ素原子を有するフェニル基を少なくとも1個直接結合させてなる光分解性有機ケイ素化合物。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は光分解性有機ケイ素化合物に関するものである。

〔従来技術〕

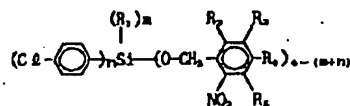
近年、省エネルギーや作業性に関連して、光によって樹脂を硬化させるプロセスに関心がもたれている。その中でもエポキシ樹脂を光分解性有機ケイ素化合物・金属錯体からなる光触媒で光重合させることによって硬化させるプロセスは応用範

囲も広く重要であり、次のような利点を有している。

(a) 光重合による硬化性が良好で、しかも得られた硬化物が電気的特性に優れている(日本化学会誌, 1985, (3), p328-333)。

(b) 光情報記録媒体材料として用いることにより、信頼性が高い製品を、短い硬化時間で生産性よく得ることができる。

従来、光重合性エポキシ樹脂組成物としては種々のものが提案されているが、特開昭61-221号公報によれば、下記一般式で表わされる有機ケイ素化合物をアルミニウム化合物と共にエポキシ樹脂に配合したものが開示されている。また、このようなエポキシ樹脂はとりわけ光硬化速度が速いものと評価されている(「日本化学会誌」, 1985, (3), p328-333)。



(式中、 R_1 は低級アルキル基、低級不飽和アルキル基もしくは芳香族基を表わし、 R_2, R_3, R_4 および R_5 は同じであっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等の有機基を表わし、 m は0, 1, 2の整数を表わし、 n は1, 2, 3の整数を表わし、かつ、 $m+n \leq 3$ である)

また、前記の如き構造の光分解性有機ケイ素化合物については、その製造法を含めて、特開昭58-174388号公報において詳述されている。

ところで、前記従来の技術による光重合性エポキシ樹脂組成物は、電気特性にすぐれると共に、腐食性の少ない硬化物を与えるが、しかし、低温下における光硬化速度は未だ低く、製品生産性に劣るという欠点を有している。

この光重合性組成物の場合、光硬化温度を高くすることにより、その光硬化速度を高めることができるが、しかし、この場合には、その組成物に接触する他の材料の温度も高められることになる

o-ニトロベンジル基がケイ素原子に直接結合している光分解性有機ケイ素化合物において、該ケイ素原子に対して、さらに少なくとも1個のフッ素原子を有するフェニル基を少なくとも1個直接結合させてなる光分解性有機ケイ素化合物が提供される。

本発明の光分解性有機ケイ素化合物は、置換基を有していてもよい*o*-ニトロベンジル基と共に少なくとも1個のフッ素原子を有するフェニル基がケイ素原子に結合した構造を有するものである。この有機ケイ素化合物は、暗所においては安定であるが、紫外光によって光分解し、シラノール化合物を速やかに遊離する。本発明による有機ケイ素化合物が、前記従来知られている有機ケイ素化合物に比較し、アルミニウム化合物の存在下、エポキシ樹脂を低温下において高められた光硬化速度で硬化させる得る理由は、本発明の有機ケイ素化合物の場合、電気陰性度の高いフッ素原子を有するフェニル基が結合されているために、生成されるシラノール化合物の酸性度がより強くなるこ

ことから、材料によっては物理的変化を生じてしまい、製品不良の原因となる。

【目 的】

そこで、本発明者らは、従来技術に見られる前記欠点は、有機ケイ素化合物に関連するものと考え、エポキシ樹脂を低温で迅速に光硬化させ得る有機ケイ素化合物の開発について種々研究を行った。

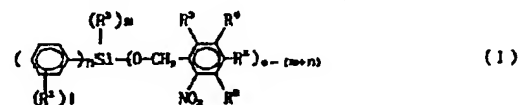
【構 成】

本発明者らは、エポキシ樹脂に対する光硬化触媒成分として、アルミニウム化合物と組合せて用いられる光分解性有機ケイ素化合物について、その構造とエポキシ樹脂の光硬化速度との関係について種々研究を重ねた結果、前記一般式で表わされる有機ケイ素化合物において、そのクロロフェニル基に代えて、少なくとも1個のフッ素原子を有するフェニル基を用いたものは、エポキシ樹脂の低温における光硬化速度を著しく向上し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、置換基を有してもよい

とによるものと考えられる。

本発明の有機ケイ素化合物は、次の一般式で表わすことができる。

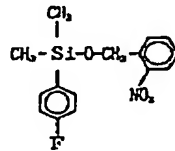


前記式中、 R^1 はフッ素原子であり、 m は1-3の整数である。また、 R^2 は低級アルキル基、低級不飽和アルキル基又は芳香族基であり、 n は0-2の整数である。この場合、低級飽和又は不飽和アルキル基としては、炭素数1-6個のものが好ましく用いられ、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換されていてもよい。芳香族基としては、フェニル、トリル等のアリール又はその芳香族が下記で示す如き置換基で置換されたアリールが用いられる。 $R^3 \sim R^5$ は同じであっても異ってもよく、水素原子又は置換基を示す。この場合、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等が挙げられ

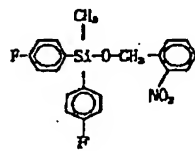
る。また、前記一般式(1)における m 、 n 、 p の關係は、 $m+n \leq 3$ である。

本発明の有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、以下のものを示すことができる。

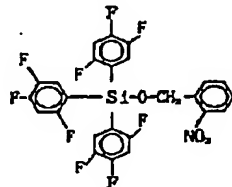
- (1) ジメチル(p-フルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



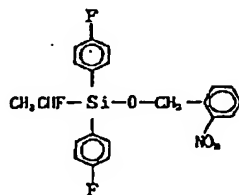
- (2) ビス(p-フルオロフェニル)メチル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



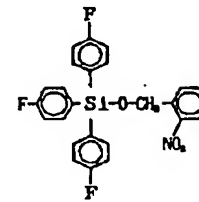
- (5) トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



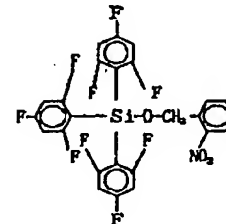
- (6) ビス(p-フルオロフェニル)(2-フルオロエチル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



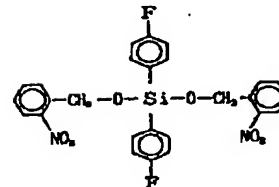
- (7) ビス(p-フルオロフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



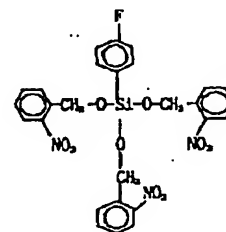
- (4) トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



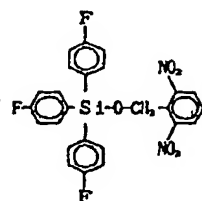
- (8) (p-フルオロフェニル)メチルビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



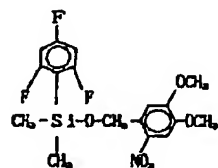
- (9) (p-フルオロフェニル)トリス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



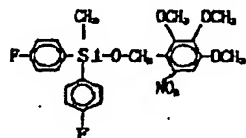
- (10) トリス(p-フルオロフェニル)(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン



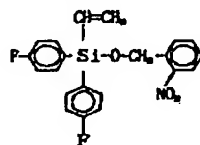
- (11) (2,4,6-トリフルオロフェニル)ジメチル(4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



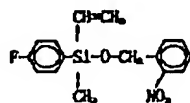
- (12) ビス(p-フルオロフェニル)メチル(4,5,6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



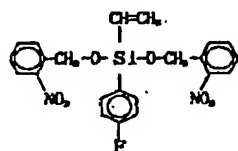
- (16) ビス(p-フルオロフェニル)ビニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



- (17) (p-フルオロフェニル)メチルビニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



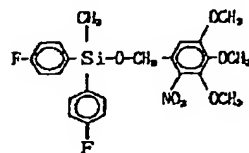
- (18) (p-フルオロフェニル)ビニルビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



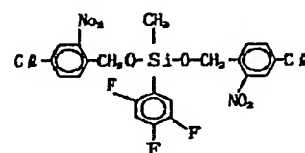
- (19) (2,4,6-トリフルオロフェニル)-t-ブチルビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



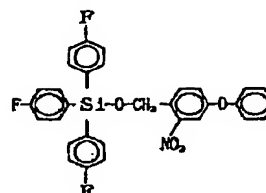
- (13) ビス(p-フルオロフェニル)メチル(3,4,5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



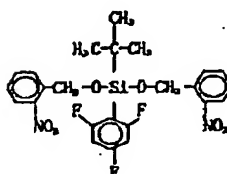
- (14) (2,4,5-トリフルオロフェニル)メチルビス(p-クロロ-o-ニトロベンジルオキシ)シラン



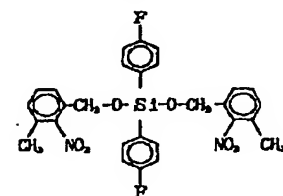
- (15) トリス(p-フルオロフェニル)(p-フェノキシ-o-ニトロベンジルオキシ)シラン



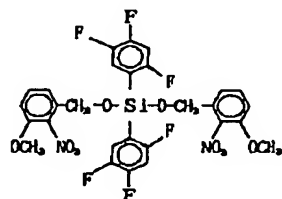
- (20) ビス(p-フルオロフェニル)ビス(3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



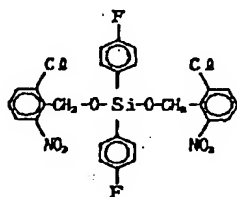
- (21) トリス(p-フルオロフェニル)(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



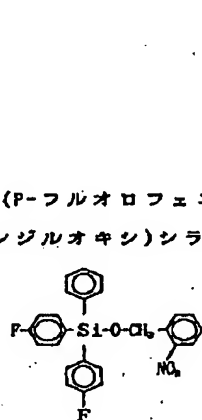
- (22) ビス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ビス(3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



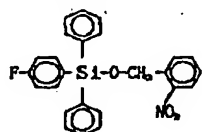
- (23) ビス(p-フルオロフェニル)ビス(6-クロロ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



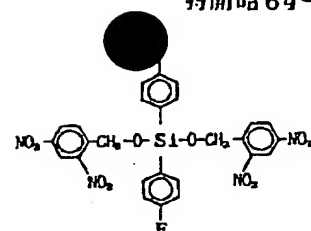
- (24) ビス(p-フルオロフェニル)ビス(2,4-ジニトロベンジルオキシ)シラン



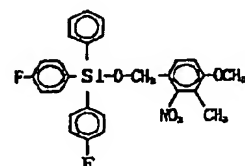
- (28) (p-フルオロフェニル)ジフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



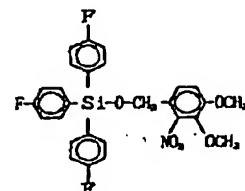
- (29) ビス(2,4,6-トリフルオロフェニル)フェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



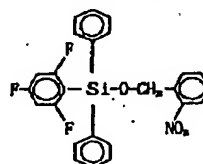
- (25) ビス(p-フルオロフェニル)フェニル(3-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



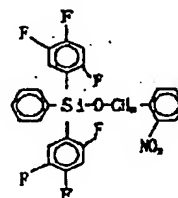
- (26) トリス(p-フルオロフェニル)(3,4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン



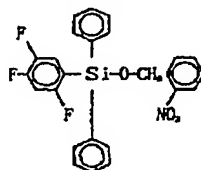
- (30) (2,4,6-トリフルオロフェニル)ジフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



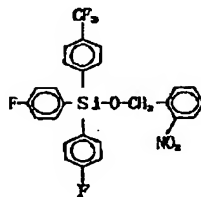
- (31) ビス(2,4,5-トリフルオロフェニル)フェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



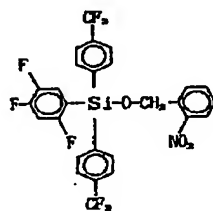
- (32) (2,4,5-トリフルオロフェニル)ジフェニル
(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



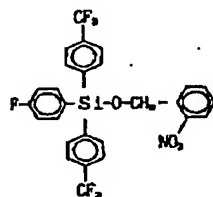
- (33) ビス(p-フルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



- (34) (2,4,5-トリフルオロフェニル)ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

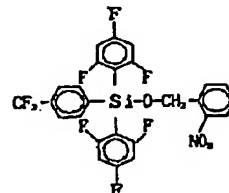


- (37) (p-フルオロフェニル)ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン

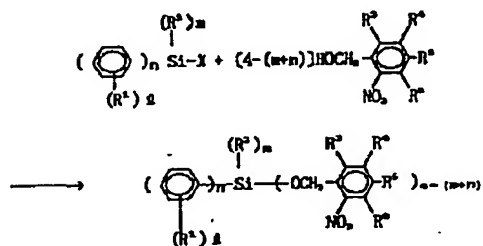


本発明の有機ケイ素化合物は、従来公知の方法(特開昭58-174389号公報)に従って製造することができ、その際の反応式を次式に示す。

- (35) ビス(2,4,6-トリフルオロフェニル)(p-トリフルオロメチルフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



- (36) (2,4,5-トリフルオロフェニル)ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン



(前記式中、Xはハロゲン原子を表わし、 $R^1 \sim R^6$ 及び m, n, Δ はいずれも前記と同じ意味を有する)

前記反応は、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中において、トリエチルアミン等の塩基の存在下、反応温度60-70℃、反応時間0.5-48時間、好ましくは1-20時間の条件で実施される。

本発明の有機ケイ素化合物は、アルミニウム化合物と組合せることにより、エポキシ樹脂の光硬化用触媒として用いられる。この場合、アルミニウム化合物としては、アルミニウムの各種有機錯体化合物が用いられ、またエポキシ樹脂としては、エポキシ基を2個以上有する各種のエポキシ化合物が用いられる。このような有機ケイ素化合物、

アルミニウム化合物及エポキシ樹脂からなる一般的な光重合性組成物については、前記特開昭61-221号公報に詳記されている。

〔効 果〕

本発明の有機ケイ素化合物は、アルミニウム化合物と組合せることにより、エポキシ樹脂に対する光硬化触媒として用いられ、従来の有機ケイ素化合物とは異なり、エポキシ樹脂を低温度において高められた光硬化速度で硬化させる。また、本発明の有機ケイ素化合物をアルミニウム化合物と共に配合したエポキシ樹脂は、その光硬化速度において向上するばかりでなく、そのポットライフも延長され、光硬化性接着剤や、電気・電子部品用の光硬化性絶縁材料及びレジスト材料等として有利に用いられる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

トリス(P-フルオロフェニル)クロロシラン4.17

以上の¹H-NMR、IRの両スペクトルの観測から、前記で得られた化合物は、トリス(P-フルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン(化合物No3)であることが確認された。

次に、前記で得られた有機ケイ素化合物を用いて、下記光重合性エポキシ樹脂組成物〔I〕を調製した。

組成物〔I〕

エポキシ樹脂 (ERL 4299、UCC社製) 100重量部

トリス(Et=アセトアセトナト)アルミニウム 1.5

トリス(P-フルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン(化合物No3) 5.8

また、比較のために、組成物〔I〕において、有機ケイ素化合物として、トリス(P-クロロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン7.4重量部を用いた以外は同様の成分組成の組成物〔II〕及びトリフェニル(o-ニトロベンジルオキシ)シラン5.0重量部を用いた以外は同様の成分組成の組成物〔III〕を調製した。

(0.01196モル)、トロペンジルアルコール1.833g(0.01197モル)およびトリエチルアミン1.222g(0.01207モル)をテトラヒドロフラン(THF)40ml中で60℃にて7時間攪拌した。攪拌終了後、析出した塩を濾過して除き、得られた液を、水流ポンプ圧下エバポレーターでTHFを留去した。得られた乾固物を、C-300フコーゲルを用いトルエンを展開溶媒としたカラムクロマトにかけ、分取した。最後に、この分取物をクロロホルム/ヘキサン(=80ml/5ml)で再結晶し、8時間真空乾燥して目的物を得た。収率は74%であった。

この化合物の¹H-NMRスペクトルを重クロロホルム(CDC₂H₂)中室温で測定したところ、δ(ppm): 5.23、6.81~8.10に相当するシグナルが観測された。また、化合物のIRスペクトルを測定したところ、3050、2920、1918、1660、1618、1590、1520、1502、1450、1395、1380、1344、1314、1272、1230、1200、1170、1150、1118、1076、1120、954、874、835、800、730、680、650、524、456 cm⁻¹に吸収ピークをもつスペクトルが観測された。

なお、前記各組成物において、光分解性有機ケイ素化合物の量は、エポキシ樹脂に対するモル数がいずれも等しくなるようにした。

次に、前記組成物の光硬化試験を行うために、一定温度の固体表面上に各組成物を滴下し、紫外線照射した。この場合の紫外線照射は、光源として水銀灯(ウシオ電気社製、UVL-2000-OS)を用い、コールドミラー(赤外線透過・紫外線反射)で反射して紫外線だけを取り出し、この紫外線を照射することにより行った。図面に照射距離16cmにおける各組成物の硬化に必要な紫外線露光時間と表面温度との関係を示す。図面において、曲線-1は組成物〔I〕、曲線-2は組成物〔II〕及び曲線-3は組成物〔III〕についての結果を示す。

図面に示された光硬化試験結果からわかるように、エポキシ樹脂の光硬化反応に対し、本発明の有機ケイ素化合物は、従来の有機ケイ素化合物よりも、高められた光硬化速度を与える。

実施例 2

トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)クロロシ

ラン3.00g (0.006568モル)、o-ニトロベンジルアルコール1.01g (0.006597モル)およびトリエチルアミン0.72g (0.00711モル)をテトラヒドロフラン(THF)40ml中で65℃にて17時間攪拌した。攪拌終了後、析出した塩を濾別し、得られた液を、水流ポンプ圧下エバポレーターでTHFを留去した。得られ乾固物を、C-300ワコゲールを用い、トルエンを展開溶媒としたカラムクロマトにかけ分取した。最後に、この分取物をヘキサン20mlで再結晶し、8時間真空乾燥して目的物を得た。収率は16.5%であった。

この化合物の¹H-NMRスペクトルを重クロロホルムCDC₃中室温で測定したところ、 δ (ppm): 5.30; 6.40, 6.54, 6.66; 7.11-8.10に相当するシグナルが観測された。またIRスペクトルを測定したところ、3125, 1640, 1616, 1540, 1532, 1428, 1382, 1350, 1296, 1202, 1174, 1154, 1110, 1080, 1024, 1006, 850, 800, 736, 660, 628, 520, 462, 443 cm^{-1} に吸収ピークをもつスペクトルが観測された。この¹H-NMR, IRスペク

トルの観測が $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ の化合物がトリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シランであることが確認された。

次に、前記で得られた有機ケイ素化合物を用いて、下記光重合性エポキシ樹脂組成物を調製した。

エポキシ樹脂 100重量部
(ERL 4299, UCC社製)

トリス(Bt=アセトアセトナト)アルミニウム 1.55重量部

トリス(2,4,6-フルオロフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン(化合物No.4) 8重量部

次に、この組成物をポリカーボネート板上にスロット滴下し、光源に実施例1で示した水銀灯を用いて、照射距離12cmで光照射したところ3.45秒間で硬化した。

4. 図面の簡単な説明

図面は表面温度と露光時間との関係を示すグラフである。

特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁理士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

手続補正書 (方式)

昭和62年10月2日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 185061 号

2. 発明の名称

光分解性有機ケイ素化合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

名称 株式会社 リ コ ー
代表者 浜 田 広

4. 代理人

〒151
住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号
第一西脇ビル113号

氏名 (7450) 弁理士 池 浦 敏 明
電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

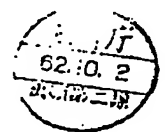
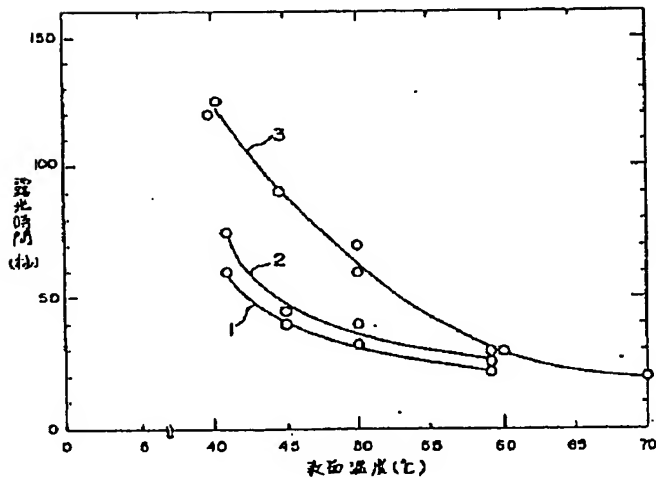
図 面

7. 補正の内容

図面において、別紙のとおり「第3図」を「図面」に訂正します。

図面の訂正

図 面



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成7年(1995)3月14日

【公開番号】特開平1-29384
 【公開日】平成1年(1989)1月31日
 【年通号数】公開特許公報1-294
 【出願番号】特願昭62-185061
 【国際特許分類第6版】
 C07F 7/18 L 8018-4H

手 続 補 正 書

平成6年7月20日

特許庁長官 高 島 孝 康

1. 事件の表示
昭和62年特許願第185061号
2. 発明の名称
光分解性有機ケイ素化合物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
名 称 (674) 株式会社 リ コ ー
代表者 坂 田 広
4. 代理人 平151
住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西島ビル113号
氏 名 (7450) 弁護士 池 崎 敏 明
電 話 (3370) 2533 番
5. 補正命令の日付 自注
6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

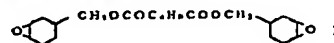
本願明細書において以下の通り補正を行います。

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正します。
- (2) 第5頁第6行と第7行の間に下記の文章を挿入します。
「また、本発明によれば、置換基を有してもよい

o

-ニトロベンジル基がケイ素原子に直接結合している光分解性有機ケイ素化合物であつて、該ケイ素原子に対して、さらに少なくとも1個のフッ素原子を有するフェニル基を少なくとも1個直接結合させてなる光分解性有機ケイ素化合物を必須成分とするエポキシ樹脂光硬化用触媒が提供される。」
- (3) 第5頁第10行の「ケイ素原子に結合した構造」を「ケイ素原子に対して少なくとも1個直接結合した構造」に補正します。
- (4) 第6頁下から13行目の「1は1〜3の」を「1は1〜5の」に補正します。
- (5) 第6頁下から4行目の「れる。R²〜Rⁿは」を「れる。また、nは1≦n≦3の整数を表す。R²〜Rⁿは」に補正します。
- (6) 第23頁第3行の「公報に」を「公報、「日本化学会誌」、1985、(3)、328〜333に」に補正します。
- (7) 第23頁第20行の「4. 17」を「4. 17g」に補正します。
- (8) 第25頁第10行及び第28頁第7行の「(ERL 4299, UCC社製)」をそれぞれ下記の通り補正します。

(ERL 4299, UCC社製:



- (9) 第25頁第11行〜第12行及び第28頁第8行の「トリス (E-アセトアセトナト) アルミニウム」をそれぞれ「トリス (エチルアセトアセト) アルミニウム」に補正します。

- (10) 第 2 6 頁第 1 7 行の「有機ケイ素化合物は、従来の」を「有機ケイ素化合物は、特に低重合域において従来の」に補正します。
- (11) 第 2 8 頁第 1 4 行の「光照射したところ 3. 4 5 秒」を「光照射したところ 4 5 秒」に補正します。

「特許請求の範囲」

- (1) 置換基を有してもよい α -ニトロベンジル基がケイ素原子に直接結合している光分解性有機ケイ素化合物において、該ケイ素原子に対して、さらに少なくとも 1 個のフッ素原子を有するフェニル基を少なくとも 1 個直接結合させてなる光分解性有機ケイ素化合物。
- (2) 置換基を有してもよい α -ニトロベンジル基がケイ素原子に直接結合している光分解性有機ケイ素化合物であって、該ケイ素原子に対して、さらに少なくとも 1 個のフッ素原子を有するフェニル基を少なくとも 1 個直接結合させてなる光分解性有機ケイ素化合物を必須成分とするエポキシ樹脂光硬化用触媒。」

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)